

TARTU ÜLIKOOL  
LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND

Tartu Ülikooli Tehnoloogiainstituut

Materjaliteadus

Paul Jaakson

**IOONSETE ELEKTROAKTIIVSETE  
POLÜMEER-KOMPOSIITIDE  
KAPSELDAMINE**

Magistritöö (30 EAP)

Juhendaja: PhD Tarmo Tamm

Kaitsmisele lubatud : .....

Juhendaja : .....

*allkiri, kuupäev*

Tartu 2016

## IOONSETE ELEKTROAKTIIVSETE POLÜMEER-KOMPOSIITIDE KAPSELDAMINE

Ioonsed elektroaktiivsed polümeer-komposiidid (IEAPK) on komposiitmaterjalid, mis muudavad oma mehhaanilisi omadusi elektrilise stiimuli toimetel. Huvi nende materjalide vastu on tekitanud IEAPK-de võime genereerida biomimeetilisi liigutusi. Nende materjalide suur sõltuvus ümbritsevast keskkonnast ongi käesoleva magistr töö põhilise probleemipüstituse motivatsiooniks. IEAPK-de keskkonnast sõltumatuks muutmiseks tuleb lisada komposiitmaterjalidele täiendav materjali kiht – kapsel.

Kuumrullitud Parafilm® M, pihustatud polüvinülideenkloriid (PVDC) ning sukeldades peale kantud polüdimetüülsiloksaani (PDMS) kihid on käesolevas töös uuritud kolm põhilist kapslimaterjali. Kapseldatud aktuaatoritel oli laborikeskkonnas oluliselt pikenenud eluiga, väiksem õhuniiskusest sõltuvus ning paranenud vastupidavus teistes elektrolüütilahustes töötamisel.

**Märksõnad:** kapseldamine, elektroaktiivsed polümeerid, polüvinülideenkloriid, parafiin, katmine.

**CERCS koodid:** P250 Tahke aine: struktuur, termilised ja mehaanilised omadused, kristallograafia, phase equilibria. P260 Tahke aine: elektrooniline struktuur, elektrilised magneetilised ja optilised, omadused, ülijuhtivus, magnetresonants, spektroskoopia.

### ENCAPSULATION OF IONIC ELECTROACTIVE POLYMER-COMPOSITES

Ionic electroactive polymer-composites (IEAPC) are composite materials that change their mechanical properties in response to external electrical stimuli. The interest in these devices is mainly driven by their capability to generate biomimetic movements and their potential use in soft robotics. IEAPC-actuators are capable of interacting with the surrounding environment, therefore, for prevention of unpredictable behavior of the actuator and the contamination of the environment, encapsulation of the actuator is needed.

In this master's thesis, hot-rolled Parafilm® M, sprayed polyvinylidene chloride (PVDC) and dip-coated polydimethylsiloxane (PDMS) layers were the three main candidate materials for encapsulation. Strong (inverse) correlation between water vapor transport and actuation displacement decay was found. Thanks to encapsulation, the durability of IEAPC actuators working in different electrolyte solutions was also increased.

**Keywords:** Encapsulation, Electroactive polymer, polyvinylidene chloride, paraffin, coating.

**CERCS codes:** P250 Condensed matter: structure, thermal and mechanical properties, crystallography, phase equilibria. P260 Condensed matter: electronic structure, electrical, magnetic and optical properties, superconductors, magnetic resonance, relaxation, spectroscopy.

# SISUKORD

Kasutatud lühendid .....	4
SISSEJUHATUS .....	5
1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE .....	6
1.1. Juhtivus ja juhtivad polümeerid .....	6
1.2. Ioonsed elektroaktiivsed polümeer-komposiidid .....	8
1.3. IEAPK rakendused .....	10
1.4. Aktuaatori ja keskkonna vastasmõju .....	12
1.5. Aktuaatori kapseldamine .....	13
1.6. Kapsli omaduste hindamine .....	14
2. EKSPERIMENTAALNE OSA .....	15
2.1. Materjalid ja meetodid .....	15
2.1.1. Aktuaatori valmistamine .....	15
2.1.2. Nõuded kapslile .....	17
2.1.3. Kapseldamismetoodika ja materjalid .....	17
2.1.4. Kapsli hindamine .....	19
2.2. Tulemused ja arutelu .....	22
2.2.1. Visuaalne hindamine .....	22
2.2.1. Aktuatsioonikatsed võõras elektrolüüdilahuses .....	23
2.2.2. Kapseldatud aktuaatorite pika-ajalised katsed ja niiskuskindlus .....	24
2.2.3. Erinevate kapslimaterjalide võrdlus .....	25
3. KOKKUVÕTE .....	27
Summary .....	29
Kasutatud kirjandus .....	30

## Kasutatud lühendid

ATR-FTIR – nõrgestatud sisepeegeldusega Fourier' teisendusega infrapunaspektroskoopia

EMImTFSI – 1-etüül-3-metüülimidasool bis(trifluorometaansulfonüül)imiid

ESEM – varieeruva kambri rõhuga skaneeriv elektronmikroskoop

IEAPK – ioonne elektroaktiivne polümeer-komposiit

LiTFSI – liitium bis(trifluorometaan)sulfoonimiid

MEMS – mikroeletromehhaaniline süsteem

NaCl – naatriumkloriid

PDMS – polüdimetüülsiloksaan

PE – polüetüleen

PK – propüleenkarbonaat

PVDC – polüvinülideenkloriid

PVDF – polüvinülideen fluoriid

SEM – skaneeriv elektronmikroskoop

SIBS – polü(stüreen-b-isobutüleen-b-stüreen)

# SISSEJUHATUS

Pikkade evolutsiooniprotsessidega väljakujunenud tavad ja seaduspärasused tõestavad end nii suure efektiivsuse kui ka kujuteldamatu leidlikkuse poolest. Hästi toimivate looduslike lahenduste järele tegemise vajadus on ajendanud looma erinevaid materjale ja seadmeid liigutuste ja muu kasuliku imiteerimiseks.

Üheks biomimeetiliste materjalide grupiks loetakse ioonseid elektroaktiivseid polümeer-komposiite (IEAPK), mis tänu oma elektro-mehaanilistele omadustele ehk võimele muuta elektri toimel oma kuju, sarnanevad oma liigutuste poolest looduses nähtuga. Selliste materjalide väljatöötamine ja rakendamine on suuresti interdistsiplinaarne ülesanne ning väljakutseid jagub nii keemikutele, füüsikutele, materjaliteadlastele kui ka riist- ja tarkvarateadlastele.

On teada tõsiasi, et erinevate materjalide omadused on tihti sõltuvad ümbritsevast keskkonnast (niiskus, temperatuur, rõhk jne). Ümbrusest on tugevalt mõjutatud ka IEAPK-d. Suur sõltuvus keskkonna erinevatest teguritest muudab aga materjalide rakendamise keeruliseks, kuna rakendatavuse seisukohast olulised omadused võivad samuti isegi pöördumatult muutuda ning selliste materjalide täpne kontroll muutub väga keeruliseks. Keskkonnast tulevaid mõjutusi on osaliselt võimalik ennetada, kasutades täiendavaid materjali kihte, mis näiteks niiskusest ja muud ainevahetusest tingitud probleemid kõrvaldab.

Sellise kihi ehk kapsli loomine IEAPK materjalidele ongi käesoleva magistritöö eesmärk.

IEAPK aktuaatorile sobiva kapsli leidmine jaotati järgnevateks etappideks:

- 1) kapslimaterjali valik;
- 2) kapseldamise meetoodika valik;
- 3) kapsli omaduste karakteriseerimine.

Käesoleva magistritöö raames tahaksin tänada asjalike nõuannete ja sihikindla juhendamise eest oma juhendajat PhD Tarmo Tamme.

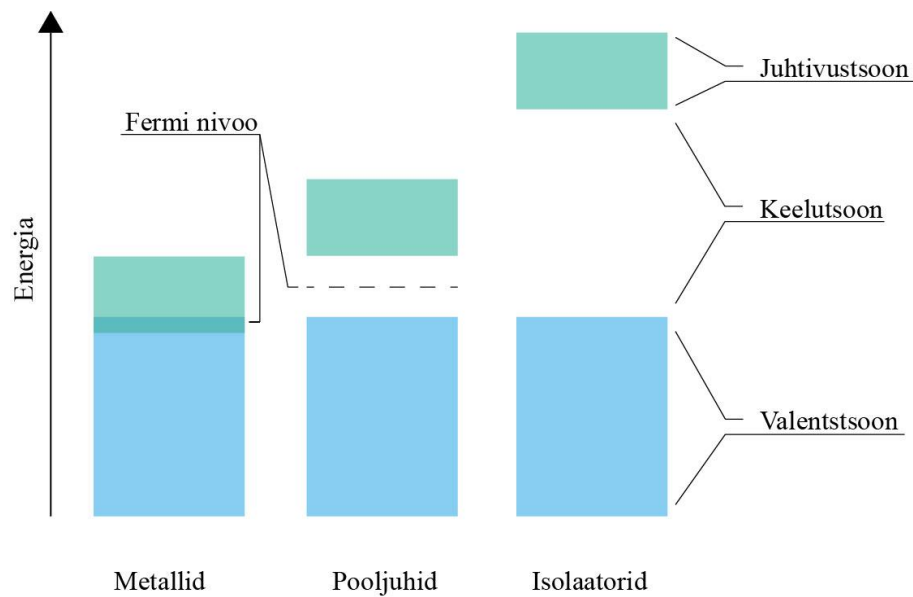
# 1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

## 1.1. Juhtivus ja juhtivad polümeerid

Polümeerid on oma hea töödeldavuse, heade mehaaniliste omaduste ja suhteliselt odava hinna tõttu laialdaselt kasutust leidnud materjalid. Elektriga seotud rakendustes on polümeeridel enamasti isolaatori ehk mittejuhtiva materjali roll. Näiteks kaetakse elektrijuhtmed ja elektroonikaseadmete korpused just erinevate polümeeridega. Kuna materjalide klassina on polümeeride mõiste väga lai ja sisaldab endas suurt hulka keemiliselt ja füüsikaliselt väga erinevaid materjale, siis leidub ka polümeeride seas elektrit juhtivaid materjale.<sup>1</sup>

Erinevate ainete elektrijuhtivus, siinkohal täpsemalt elektronjuhtivus, on seletatav tsooniteooriaga, mis kirjeldab elektronide energeetilist olekut ja vabadust liikuda ühelt aatomilt teisele. Joonis (joonis 1) illustreerib erinevate ainete tsoonide jaotust energiaskaalas. Isolaatorite puhul on valentstsooni ja juhtivustsooni vaheline keelutsoon energeetiliselt väga suur (teemant 5,5 eV) ja seetõttu ei ole elektroni üleminek juhtivustsooni tõenäoline. Pooljuhtide (räni 1,1 eV ja germaanim 0,7 eV) ja metallide puhul, kus esimesel juhul on tegemist suhteliselt kitsa keelutsooniga ja teisel juhul juhtivustsoon ja valentstsoon osaliselt kattuvad, on elektronil tõenäosus juhtivustsooni sattuda suurem.<sup>2,3</sup>

Joonisel (joonis 1) näidatud Fermi nivoo on ainete elektrijuhtivuse seisukohast tähtis parameeter, mis iseloomustab kõige kõrgema energiaga elektron-olekut 0 K temperatuuri juures. Sellest järeldub, et pooljuhid, olles 0 K juures mittejuhid, hakkavad temperatuuri tõustes soojusliku ergastuse tõttu elektrit juhtima.



Joonis 1. Metallide, pooljuhtide ja isolaatorite valents-, keelu- ja juhtivustsoonide energeetilised erinevused.

Juhtivate polümeersete materjalide alaliike on mitmeid ja neid saab jagada nelja kategooriasse:

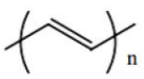
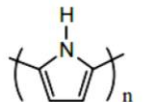
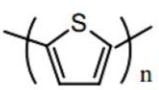
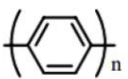
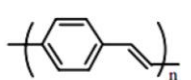
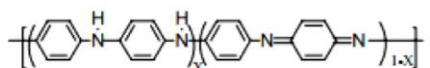
- konjugeeritud peaahelaga juhtivad polümeerid
- laengu ülekande polümeerid
- ioonjuhtivad polümeerid
- juhtiva materjaliga täidetud polümeer-komposiidid

Antud töös tuleb täpsemalt juttu konjugeeritud peaahelaga juhtivatest polümeeridest. Nende elektrijuhtivus on tagatud elektronide liikumisega, seega nad on elektronjuhtivad. Konjugeeritud peaahel tähendab, et polümeermaterjali südameks oleval monomeeridest moodustunud makromolekulil on kas üle kogu ahela või ahela lõikudes delokaliseeritud kaksikside.

Tabelis (tabel 1) on toodud levinumate konjugeeritud peaahelaga juhtivpolümeeride nimetused, struktuurvalemid, keelutsooni laiused ja juhtivused. Polümeeride struktuurvalemeid vaadates võib peaahelatest leida vahelduvad üksik- ja kaksiksidemed ehk need makromolekulid on konjugeeritud. Selline sidemete paiknemine ongi vajalik tingimus peaahela elektrijuhtivuse tagamiseks.

Orgaanilistel polümeeridel puuduvad enamasti sisemised vabad laengukandjad. Laengukandjate kontsentratsiooni tõstmiseks on võimalik polümeeridele laengukandjaid lisada ehk polümeere on võimalik dopeerida. Laengukandjaid on võimalik lisada kas peaahele oksüdeerimisel (p-dopeering), mis tähendab positiivse laengukandja lisamist peaahele, või redutseerimisel (n-dopeering), mis tähendab negatiivse laengukandja lisamist.<sup>1,4,5</sup>

Tabel 1. Erinevad konjugeeritud peaahelega juhtivad polümeerid ja mõned olulised parameetrid.

Nimetus	Struktuur	Keelutsoon (eV)	Juhtivus (S/cm)
Polüatsetüleen		1,5	$10^3 - 1,7 \times 10^5$
Polüpürrool		3,1	$10^2 - 7,5 \times 10^3$
Polütiofeen		2,0	$10 - 10^3$
Parafenüleen		3,0	$10^2 - 10^3$
Polü(p-fenüleen vinüleen)		2,5	$3 - 5 \times 10^3$
Polüaniliin		3,2	30 – 200

## 1.2. Ionsed elektroaktiivsed polümeer-komposiidid

Käesolevas töös tähistab mõiste „ioonide elektroaktiivne polümeer-komposiit“ (IEAPK) kolmekihilisi laminaatseid komposiitmaterjale.<sup>6</sup> Need materjalid koosnevad mikropoorsest elektrolüüdiga täidetudioonjuhtivast membraanist ja mõlemal pool membraani asetsevatestioon- ja elektronjuhtivatest elektroodidest. IEAPK-d on võimelised elektri toimet muutama oma kuju ja vastupidiselt ka kuju muutmise korral



genereerima elektrilist signaali, mis võimaldab neid materjale potentsiaalselt kasutada aktuaatorite, sensorite ja energia kogumise seadmetena.<sup>7</sup>

Membraani materjali valikul tuleb arvestada, et sellel peab puuduma elektronjuhtivus. See on oluline, kuna potentsiaali erinevuse rakendamisel elektroodidele tekiks membraani juhtivuse korral materjalis lühis ja materjal kaotaks oma elektromehhaanilised omadused. Lisaks peab membraani materjal olema ka poorne. See omadus võimaldab membraanil käituda elektrolüüdi lahuse reservuaarina, mis tagab elektrodikihtidega ionivahetuse ning membraani ionijuhtivuse. Tüüpilised materjalid, mida membraanides kasutatakse, on näiteks PVDF ja Nafion<sup>®</sup> (DuPont).

IEAPK-de korral on oluline roll elektrolüüdi valikul, sest sellest sõltub suuresti aktuaatori elektro-mehhaaniline seostatus ehk kuidas sõltub liigutus elektrilisest signalist ja vastupidi. Elektrolüüdilahuses olevad ioonid peavad olema valitud selliselt, et erineva polaarsusega ioonid omaksid suuruste erinevust ning väga oluline on ka ionide erinev liikuvus elektrivälja toimel. IEAPK-des kasutatakse ionide allikana nii elektrolüütide lahuseid kui ka toatemperatuurseid ioonvedelikke. Tüüpilised IEAPK-des kasutatavad elektrolüüdid on näiteks LiTFSI ja EMImTFSI, millest EMImTFSI puhul on tegu toatemperatuurse ioonvedelikuga. Ioonvedelikele on iseloomulik omadus aururõhu puudumine ja üldiselt on nad võrreldes elektrolüüdilahustega tunduvalt viskoossemad. Vähem viskoossemate elektrolüüdilahuste juures on suureks probleemiks aga solvendi aurumine, mis piirab nende kasutamist õhu käes.

Ioonid IEAPK sees on elektriväljaga hästi mõjutatavad ning juhul, kui IEAPK mõlemad elektroodid on elektriliselt lühistatud, on ioonid jaotunud membraanis ja elektroodides olevas elektrolüüdilahuses statistiliselt ühtlaselt ja mingisugust eelistatud paiknemist ei ole. Elektroodidele pinge rakendamisel laaduvad elektroodid ja laadunud elektroodid mõjutavad oma elektriväljaga ka ioone, mis hakkavad liikuma kuloniliste jõudude tõttu vastaspolaarsusega elektroodi poole. Elektroodidel ja nende läheduses toimub sama laengut kandvate ionide tõukumine. Erinevate suurustega ioonid mõjutavad erinevalt enda ümbruses olevat elektrodimaterjali, pannes seda kas paisuma või kokku tõmbuma. Erineva poole elektroodide erinev paisumine või ühe elektroodi paisumine ja teise kokkutõmbumine tekitab materjalis mehhaanilisi pingeid, mille tõttu materjal muudab oma kuju. Kolmekihilise IEAPK puhul toimub elektroodide erineva ruumalaefekti tõttu tüüpiliselt paindumine.<sup>8,9</sup>

Elektroodi materjali alusel on võimalik liigitada IEAPK materjalid järgmistesse rühmadesse:

- metallist elektroodidega ioonne polümeer-metall komposiit (ingl *ionic polymer metal composite* - IPMC)
- juhtivpolümeerist elektroodidega IEAPK
- süsinikust elektroodidega mahtuvuslik laminaat

Elektroodi materjalide valiku oluliseks aspektiks on hea elektrijuhtivus (elektronjuhtivus). See omadus on vajalik laengute liigutamiseks üle kogu materjalitüki. Halvasti juhtiva materjali korral toimuvad ulatuslikud muutused ainult kontaktide vahetus läheduses ja materjalis märkimisväärset deformatsiooni ei esine.

### 1.3. IEAPK rakendused

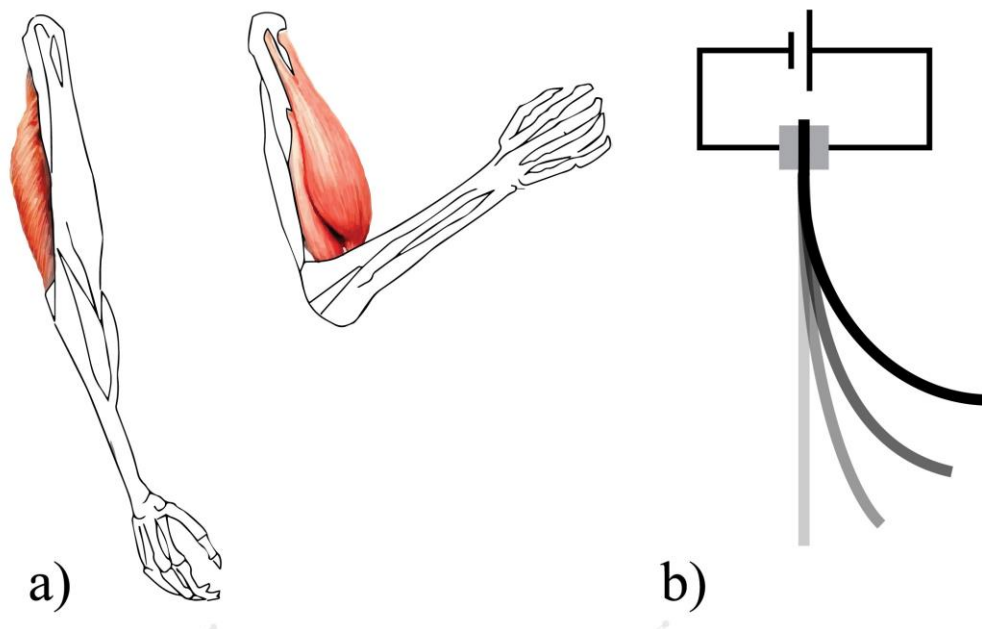
IEAPK-de potentsiaalsed rakendused annavad põhjust neid materjale uurida ja nende omadusi täpselt kaardistada. Üldiselt saab IEAPK-de rakendusi liigitada kolme eraldiseisvasse kategooriasse:

- aktuaatorid
- sensorid
- energia salvestuse/kogumise seadmed

IEAPK on võimeline samas konfiguratsioonis täitma kõigist kolmest rakendusest tulenevaid nõudeid ning just oma mitmekülgsed omaduste tõttu on IEAPK-d huvipakkuvad materjalid. Näiteks võib aktuaatorina tööle rakendatud IEAPK töötada ka deformatsiooni sensorina.<sup>10,11,12,13</sup>

Lisaks erinevatele potentsiaalsetele rakendustele on IEAPK materjalile võimalik anda väga erinevaid kujusid. Kehtib põhimõte, et ühe suure töötava materjalitüki pooleks lõikamisel on tulemuseks kaks väiksemat töötavat tükki ning nii on materjalist võimalik lõigata väga keerukaid kujusid. Lisaks saab materjalitükke pea piiramatult miniaturiseerida, mis võimaldab ka mikroskaalas aktuaatoreid konstrueerida. Keerulisi materjalitükke hiljem liigutades ei pruugi kujust suuresti sõltuv paindumine olla samasugune ja nii on võimalik saavutada suure keerukusega liigutusi.

IEAPK liigutuse viis, ehk paindumine, sarnaneb suuresti looduses leiduvatele liigutustele. Loodust matkivaid liigutusi ehk biomimeetikat saab hästi ära kasutada pehmetes ja loodust jäljendavates robotites jt seadmetes. IEAPK-d on tänu oma mõõtmete miniaturiseerimise võimalusele ka potentsiaalsed täiturid MEMS-des. Tuleb märkida, et sarnasus näiteks inimeste lihastega on näiline, kuna inimlihased rakendavad jõudu makroskaalas kokku tõmbumise viisil. Näiteks inimese käe ehk küünarvarre paindumine on tekitatud biitsepsi ja triitsepsi ehk vastandlihaste ja luude spetsiifilise geomeetria abil.<sup>14</sup> IEAPK materjal toimib sellisel juhul samaaegselt nii biitsepsi, triitsepsi kui ka luuna. Inimese küünarvarre ja IEAPK paindumise sarnasus on visualiseeritud joonisel (joonis 2).



Joonis 2. a) Inimese küünarvarre liigutus (punasega on näidatud antud asendi saavutamiseks töötavad põhilised lihased). b) IEAPK paindumine.

Kirjandusest on võimalik leida arvukalt välja töötatud seadmeid, mis IEAPK aktuatsiooni, sensori või energiakoguja võimeid eesmärgipäraselt rakendab. Hamburg jt<sup>15</sup> raporteerisid IEAPK-dest ehitatud käpp-tõstukit, mis oli võimeline maast objekte üles tõstma, kusjuures tõstetavate objektide mass ületas tõstuki enda massi. Käpp-tõstuki ehituse juures oli võimalik veenduda IEAPK materjalidele kuju andmise lihtsuses, sest kõik seadme komponendid olid lõigatud tasapinnalisest lähtematerjalist.

Chen jt<sup>16</sup> valmistasid IEAPK materjalist robotkalale sabauime. Uim ise oli antud juhul lõigatud plastikust ning kinnituseks uime ja robotkala keha vahele oli rakendatud IEAPK aktuaator, mis edasi-tagasi paindudes kala uimeliigutust imiteeris. Selline seadme ülesehitus matkib vägagi looduses leiduvate kalade uimesid nii liigutuse kui ka kuju poolest.

Maziz jt<sup>17</sup> kasutasid IEAPK aktuaatoreid rakkude uurimiseks. Täpsemalt uuriti inimese kehas olevaid rakke, mis suudavad tuvastada mehhaanilist mõjutust. Rakud asetati alusele, kuhu olid eelnevalt asetatud IEAPK ribad. Ribade laius oli mikromeetrite suurusjärgus ning nii oli võimalik saavutada olukord, kus osad rakud olid ribade vahel, osad ribade peal ning osad toetusid ühe otsaga ribadele ja teise otsaga alusele. Sellises olukorras IEAPK materjale aktiveerides on võimalik aktuatsiooni järgselt rakkude bioloogilisi signaale tuvastada.

#### 1.4. Aktuaatori ja keskkonna vastasmõju

Aktuaatorite erinevates seadmetes rakendamine eeldab nende kontrollitud käitumist erinevates tingimustes. Näiteks vabaõhu tingimustes mõjutavad keskkonna parameetrid nagu temperatuur ja suhteline õhuniiskus oluliselt aktuaatori liigutusomadusi. Tuleb märkida, et mida laiemas vahemikes on IEAPK-de liigutusomadused kontrollitavad, seda sobivamad nad erinevatesse rakendustesse on. Lisaks on aktuaatori rakendamisel bioloogilistes süsteemides tähtis, et näiteks vedelikes töötamisel ei muutuks aktuaator bioloogilisi süsteeme saastavaks või ei saastuks ise.

Töötamisel teistes elektrolüüdilahustes, näiteks NaCl, vahetatakse ajapikku IEAPKs töötavad ioonid välja lahuses olevate ionidega ning seadmes paisumise efekti põhjustanud ioonid asenduvad muude - erineva suuruse, laengutiheduse ja liikuvusega ionidega. See omab suurt mõju liigutuse ulatusele ja olemusele, sest näiteks võib väikeste võõr-ionide korral aktuaatori liigutus peatuda või algsetele vastupidiste suuruste korral hoopis suunda muuta. Rakendades seadet ilma ionideta lahustis võib kontsentratsioonide ühtlustamise tõttu ionide kontsentratsioon aktuaatoris langeda, mis põhjustab samuti liigutusomaduste kontrollimatut muutumist või peatumist.<sup>18,19,20</sup>

IEAPK sees olev elektrolüüdilahuse lahusti võib olla lenduv ja seega ajapikku ära aurata. See on aktuaatori töö seisukohast piirav asjaolu, sest ionide liikuvus sõltub suuresti lahusti hulgast elektrolüüdilahuses. Piltlikult öeldes jääb elektrolüüdilahusega vabaõhukeskkonnas töötav aktuaator ajapikku kuivale ning kaotab tugevalt oma liigutuse ulatuses.<sup>21</sup> Enamuse rakenduste jaoks, välja arvatud niiskussensor, on vajalik hoida õhuniiskus IEAPK materjalist eemal või vähemalt konstantsena. Nii paljud IEAPK elektroodimaterjalid kui elektrolüüdid on väga hügroσκοopsed. Niiskusesisaldus muudab tugevalt aktuaatori käitumist ja see muudab seadme täpse kontrolli väga keeruliseks.<sup>22,23</sup>

### 1.5. Aktuaatori kapseldamine

Aktuaatori ja keskkonna vaheliste mõjude arvestamine või nende nullimine on rakenduste seisukohalt väga oluline, sest ajas muutumatud liigutusomadused on täpse kontrolli jaoks olulised. Selleks, et kõrvaldada niiskuse, aurava solvendi ja vöör-ionide mõju aktuaatorile, tuleb blokeerida täielikult massivahetus seadme ja keskkonna vahel ehk aktuaator tuleb kapseldada.

Kirjandusest on leida mitmeid töid, kus aktuaatoreid on kapseldada püütud, kuid erinevatel põhjustel ei ole tulemus olnud seni kõiki probleeme kõrvaldav. Näiteks Naficy jt kasutasid SIBS katet, mis tuntavalt pikendas järjepidevalt töötava aktuaatori eluiga, kuid ei keskendunud pikka aega töötavatele aktuaatoritele (mitmed päevad) ja nendes esinevale elektrolüüdi lendumise probleemile.<sup>24</sup> Madden jt kasutasid aktuaatori katmiseks PE kilet, mis oma jäikuse tõttu tugevalt vähendas aktuaatori liigutamisevõimet.<sup>25</sup> McGovern jt kasutasid kapseldamiseks Scotch teipi, mis sarnaselt PE kilele langetas oma jäikuse tõttu tuntavalt seadme potentsiaali liigutada.<sup>26</sup>

Kirjanduse analüüsi kohaselt on antud temaatikas ruumi uuendustele ning niiskust, solvendiaure, väliseid ioone ja solvente kinni pidavat kapslit, mis samaaegselt ka liigutust liialt ei piiraks, veel loodud pole.

## 1.6. Kapsli omaduste hindamine

Kapsli erinevate omaduste määramiseks ning seejärel kapseldamiseks sobivaks või mittesobivaks kuulutamiseks on vaja läbi viia katsed, mis kapslimaterjali juures erinevaid kriteeriumeid numbriliselt hindavad. Olulisemateks kriteeriumiteks on näiteks veeauru läbivus ning kapslimaterjali mõju liigutusele.

Materjalide niiskuskindluse määramiseks on mitmeid meetodeid:

- 1) gravimeetriline tehnika;
- 2) akumulatsiooni tehnika;
- 3) isostaatiline tehnika.

Esimesel juhul mõõdetakse uuritavast materjalist membraani läbinud niiskuse mass. Teisel juhul mõõdetakse niiskus kambris, mis on eraldatud kontrollitud niiskusega kambrist uuritavast materjalist membraaniga. Viimasel juhul juhitakse niiskus, mis on membraani läbinud, kandegaasiga detektorisse.<sup>27</sup>

Erinevate elektrolüütide mõju kapseldamata aktuaatorile on võimalik kindlaks teha, mõõtes liigutuse omadusi enne ja pärast teise elektrolüüdilahusesse sukeldamist. Erinevad ioonid, sattudes aktuaatori elektroodide vahelisse membraani, muudavad suuresti liigutamise ulatust ja kulgu, seega oleks võimalik sellisel viisil kaardistada erinevate elektrolüüdilahuste mõjud.<sup>20</sup>

Kapsli mõju aktuaatori liikumisomadustele on võimalik hinnata, mõõtes ning võrreldes liigutusomadused enne ja pärast kapseldamist. Kapsli paksus ja mass on samuti vaja mõõta kapsli täielikuks iseloomustamiseks.

## 2. EKSPERIMENTAALNE OSA

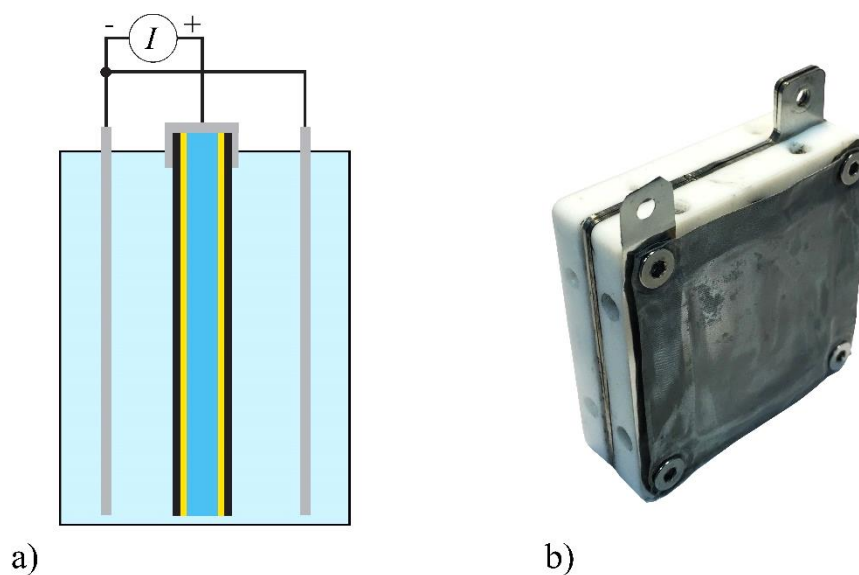
Käesoleva magistritöö eesmärgiks on ioonsete elektroaktiivsete polümeeride (IEAPK) kapseldamine ehk keskkonna ja aktuaatori vaheliste interaktsioonide minimiseerimine või kaotamine. Uuringutes kasutati aktuaatorina kolmekihilist juhtivpolümeerist elektrodidega IEAPK-d. Uuringud teostati 3 etapis:

- 1) kapslimaterjali valik;
- 2) kapseldamise meetodika valik;
- 3) kapsli omaduste karakteriseerimine.

### 2.1. Materjalid ja meetodid

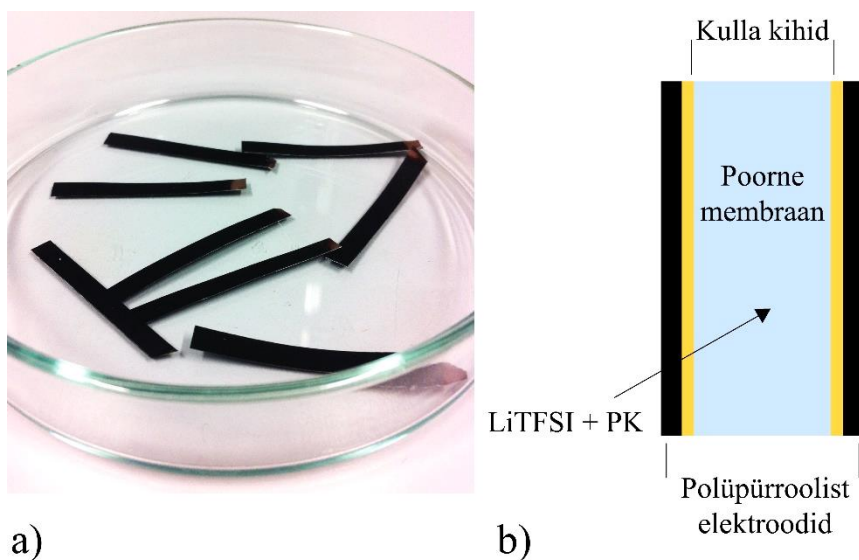
#### 2.1.1. Aktuaatori valmistamine

Töös kasutatud aktuaatorid valmistati pürrooli (Sigma Aldrich, 98%) elektrokeemilisel sünteesil PVDF-ist poorsele membraanile (Immobilon<sup>®</sup>-P, Merckmillipore.com). Sünteesiks kasutatud sünteesiraku tööskem ning sünteesiraku foto on näidatud joonisel (joonis 3.a, joonis 3.b). Antud töös kasutatud aktuaatorid ei piira võimalikku kapseldusmeetodika ja materjali valikut ning seega on kapsel kasutatav ka teistest materjalidest valmistatud IEAPK-de puhul. Täpne sünteesi protseduur on kirjeldatud Temmeri jt poolt.<sup>28</sup> Sünteesi eel kaeti membraani mõlemad pooled ioontolmustamise teel 15 nm (siledam pool) ja 20 nm (ebatasasem) paksuse kulla kihiga (kasutades Leica EM ACE600 ioontolmustit). Kulla lisamine on vajalik membraani pinna juhtivaks muutmiseks, elektrosünteesi võimaldamiseks ja hilisemaks juhtivuse parandamiseks. Sünteesi järgselt pesti aktuaator esmalt etanooliga (Keemiakaubanduse AS) ja seejärel puhta veega (Milli-Q+) sünteesi elektrolüüdi ja allesjäänud pürrooli monomeeride/oligomeeride eemaldamiseks.



Joonis 3. a) Juhtivpolümeeri sünteesiks kasutatud elektrokeemilise raku skeem. b) Foto elektrokeemisest rakust.<sup>21</sup>

Pesujärgselt asetati aktuaator kuivamisprotsessi kiirendamiseks vaakumahju (Mammert VO 400) 24 h alarõhu keskkonda. Peale kuivatamist lõigati skalpelliga kuivanud aktuaatorimaterjalist välja soovitud suurusega ribad (20x4 mm) ning asetati vähemalt 48 h töö-elektrolüüdilahusesse, et aktuaator täielikult lahusega küllastuks. Aktuaatori töölahuseks kasutati 1M LiTFSI (Solvionic 99,9%) PK-s (Sigma Aldrich, 99%).



Joonis 4. a) Sünteesitud, pestud, kuivatatud ning lõigatud aktuaatoriribad. b) Aktuaatori ristlõike skeem koos erinevate ehitisosadega (dimensioonide suhted ei ole õiged).



Joonisel (joonis 4.a) on näha sünteesitud aktuaatori ribad ning joonisel (joonis 4.b) aktuaatori ristlõikeskeemi, millel on toodud sünteesitud komposiitmaterjali erinevad struktuursed elemendid.

### 2.1.2. Nõuded kapslile

Leidmaks sünteesitud aktuaatori kapseldamiseks õiget kapslimaterjali, on vaja esmalt formuleerida nõuded, millele üks kapslimaterjal vastama peaks. Tarvilike omaduste määramisel tuleb arvestada kõiki potentsiaalseid asjaolusid, mis aktuaatori ja keskkonna kontaktis aset leida võivad.

Nõuded kapslile :

- massitranspordi peatamine (solvendi auramine, veeauru transport, ionide vahetuse piiramine)
- mittemürgine ja bioühilduv
- õhuke, kerge ja elastne
- korratavalt pealekantav
- kergesti skaleeritav

Kõik mainitud nõuded peavad saama täidetuks ühe või mitme kapslimaterjali kihi lisamisel IEAPK aktuaatorile.

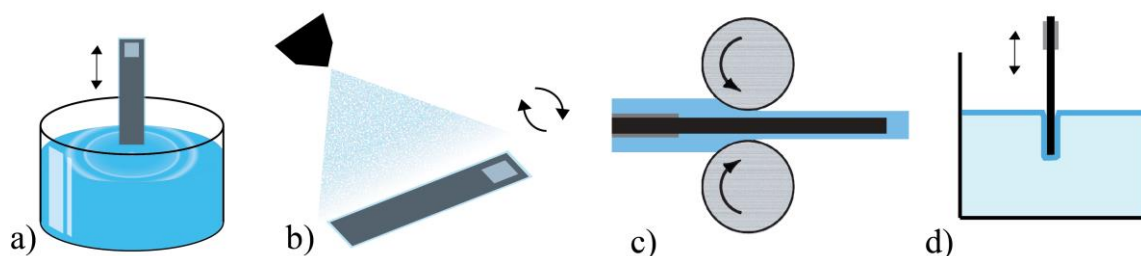
### 2.1.3. Kapseldamismetoodika ja materjalid

#### **Metoodika**

Käesolevas töös uuriti mitmeid meetodeid kapslimaterjali aktuaatorile kandmiseks. Pideva, ühtlase ja õhukese kihi saamiseks katsetati järgmisi kapseldamise viise:

- Sukeldamine (ingl *Dip coating*) – IEAPK aktuaator sukeldati kapslimaterjali.
- Pihustamine (*Spray coating*) – kapslimaterjal pihustati aktuaatorile kasutades Iwata revolution HP-TR2 aerograafi.

- Kuumrullimine (*Hot rolling*) – aktuaator paigutati mõlemalt poolt kapslimaterjalist lehtede vahele ja suunati läbi kuumade rullide (HR01 Hot Rolling, MTI Corporation).
- Kile vedelikul katmine (*Langmuir-Blodgett-like coating*) – vedeliku pinnale moodustati õhuke, mittesegunev kapslimaterjali kiht.



Joonis 5. Erinevad meetodid aktuaatori kapseldamiseks. a) Sukeldamine. b) Pihustamine. c) Kuumrullimine. d) Kile vedelikul katmine.

Joonisel (joonis 5) on näidatud kapseldamismeetodite põhimõtteskeemid. Kõikide nimetatud meetodite puhul paigaldati elektrilised kontaktid enne katmisprotsessi ja kontaktid kapseldusid koos aktuaatoriga.

## Materjalid

Kapseldamiseks kasutatud materjalid on toodud tabelis (tabel 2). Materjalid valiti nende tuntud barjääri omaduste ja sobivate mehhaaniliste karakteristikute poolest, võttes arvesse ka aktuaatorile pealekandmise võimalikke viise.

Parafilm<sup>®</sup> M ja NeverWet<sup>™</sup> puhul kontrolliti materjalide koostist ATR-FTIR spektromeetriga (Bruker ALPHA).

Tabel 2. Erinevad kapseldamiseks kasutatud materjalid ja nende pealekandmise meetodid. Tabeli all on toodud materjalide tootjad/edasimüüjad.

Materjal	Katmise viis
Silikoon Mold Max <sup>®</sup> 20 <sup>I</sup> Montmorillonite savi <sup>II</sup> + Polüvinüülpürrolidoon <sup>III, 29</sup> Polütetrafluoroetüleen <sup>IV</sup> Polüvinülideenkloriidi (PVDC) <sup>30</sup> pulber <sup>V</sup> Parafilm <sup>®</sup> M <sup>III</sup> NeverWet <sup>TM</sup> VI	Sukeld./õhuke kiht vedelikul Sukeldamine Pihustamine Pihustamine Kuumrullimine Pihustamine

I – Smooth On, II – Provance Argile, III – Sigma Aldrich, IV – Wuerth, V – Goodfellow, VI – Rust-Oleum.

PVDC pihustamiseelseks lahustamiseks kasutati 4-metüül-2-pentanooni (Sigma Aldrich, 99%).

#### 2.1.4. Kapsli hindamine

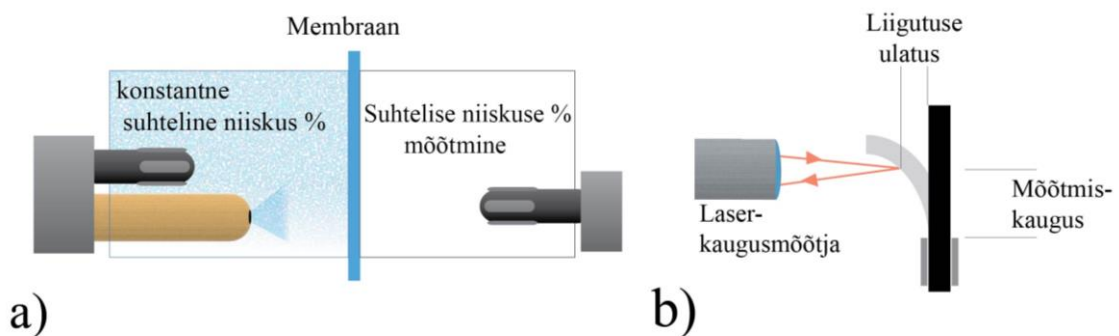
##### Visuaalne hindamine

Kapseldatud aktuaatorid läbisid kapseldamisjärgselt visuaalse analüüsi, milles hinnati kapsli kvaliteeti. Visuaalse hindamise käigus praagiti välja aktuaatorid, millel olid nähtavad defektid kapslis või kapsli jaotumise ühtluses. Aktuaatori struktuuri ja kapsli tulemuse täpsemaks visualiseerimiseks kasutati Hitachi TM3000 SEM-i ning 300x suurendusega Nikon SMZ 745T optilist mikroskoopi.

##### Niiskuskindlus

Kõikide kapseldamiseks mõeldud materjalide veeauru läbivuse mõõtmiseks kasutati akumulatsioonitehnikat (peatükk 1.6). Filterpaberist substraati kasutati hästi veeauru läbilaskva aluskihina. Aluskihi peale kanti erinevate kapseldamismeetoditega uuritavate materjalide kihid. Valmistatud näidised mõõdeti enda valmistatud mõõteseadmel, mis koosnes kahest kambrist, kahest niiskussensorist ja niiskusgeneraatorist (Humidity Generator MHG32 ProUmid GmbH). Näidised asetati kahe kambri vahele nii, et kogu kambrite vaheline avaus oleks kaetud. Joonisel (joonis 6.a) on näidatud kahekambrilise

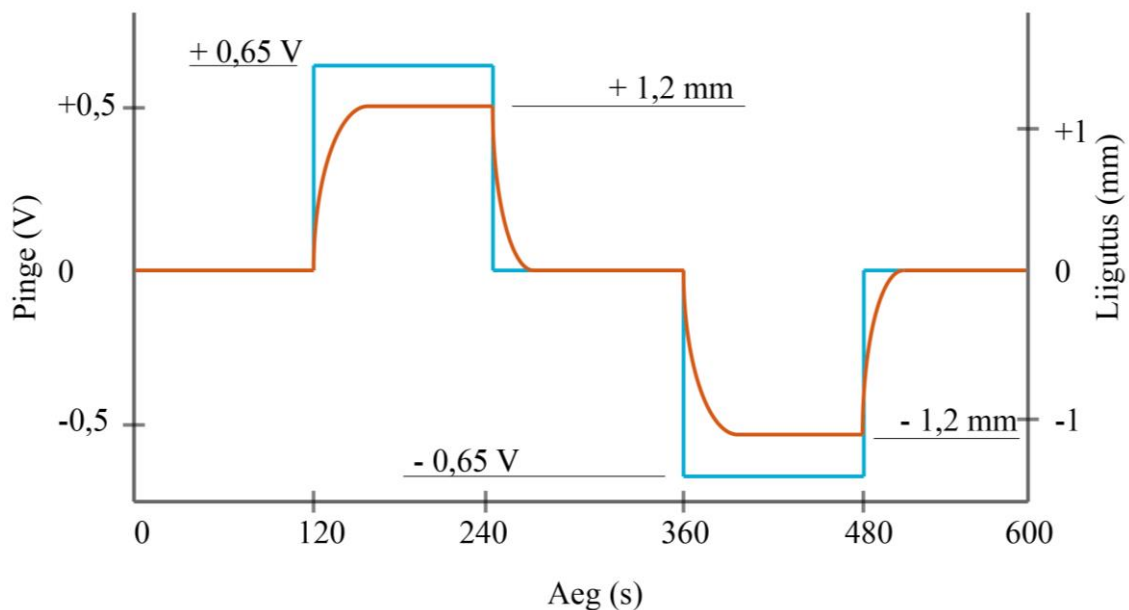
mõõteseadme põhimõtteskeem. Konstante suhteline õhuniiskuskus genereeriti vasakusse kambrisse niiskusegeneraatoriga. Teises kambris mõõdeti niiskuse muutus ajas, mis kambri hermeetilisuse tõttu saab muutuda vaid uuritavast kapslimaterjalist membraani läbides. See iseloomustab materjali veeauru läbivust suhtelises skaalas (teiste uuritavate materjalide võrdluses).



Joonis 6. a) Katseskeem kapslimaterjali niiskuse läbivuse mõõtmiseks. b) Katseskeem laserkaugusmõõtjaga aktuaatori liigutusulatuse mõõtmiseks.

### Aktuatsioonikatsed

Aktuaatori liigutuse ulatust mõõdeti laserkaugusmõõdikuga (LK-G82/LK-G3001P, Keyence). Laserist digitaalse info kättesaamiseks kasutati analoog-digitaal muunduriga andmehõiveseadet National Instrument PCI-6036E. Katseskeem on toodud joonisel (joonis 6 b). Kaugus aktuaatori kinnituse ja mõõtmispunkti vahel oli 5 mm ning pinge, mis aktuaatorile rakendati, oli 0,65 V. Katseandmete võrreldavuse tagamiseks olid mõõtmiskaugus ja liigutuse tekitamiseks rakendatud pinge kõikide katsete puhul konstantsed. Aktuatsioonikatsetel kasutati signaalina modifitseeritud täisnurkpinget. Graafikul (graafik 1) on näidatud aktuaatori liigutamiseks kasutatud signaal ja sellele vastavat aktuaatori liigutust, näidatud tsüklit korrati igal mõõtmisel 2 korda. Saadud katsetulemused töödeldi enda loodud tarkvaraga (pythoni programmeerimiskeel) sobivale kujule. Andmetöötlusprogrammi töö kätkes endas y-telje 0 punkti korrektsiooni, tsüklite keskmistamist, maksimaalse liigutuse leidmist ja graafikute joonistamist. Pika-ajalised katsed viidi läbi laborikeskkonnas ning toatemperatuuril, mõõtes aktuaatori liigutust iga 3 või 6 h järel. Mittekapseldatud aktuaatori omadusi mõõdeti kiirema muutumise tõttu iga 3 h järel.



Graafik 1. Aktuaatori liigutamiseks kasutatud modifitseeritud täisnurkpinge (sinine joon) ja sellele vastava tüüpiline liigutuse ulatuse näide (oranž joon)

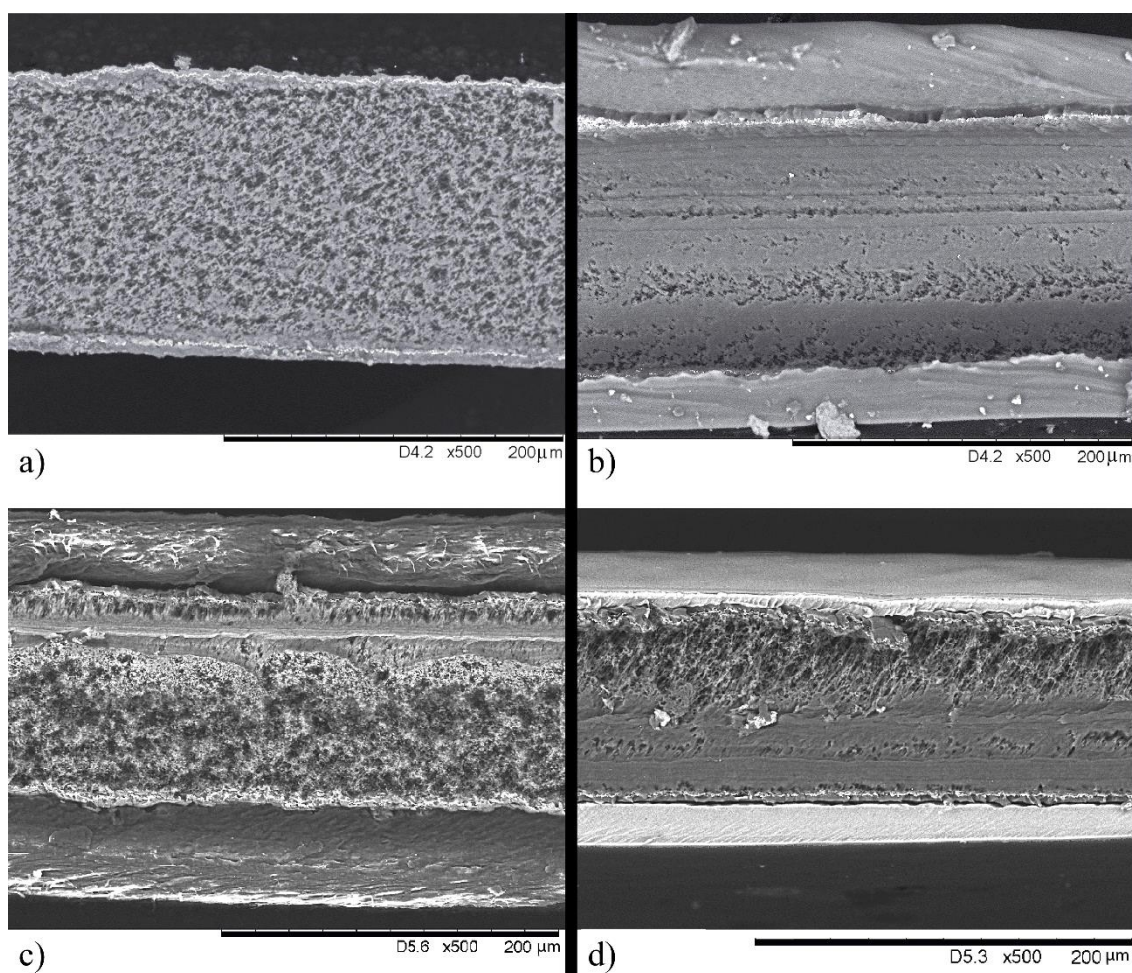
### NaCl elektrolüüdilahuse mõju kapseldatud aktuaatorile

Kapslimaterjalide barjääriomaduste hindamiseks võõras elektrolüüdilahuse keskkonnas viidi läbi kapseldatud aktuaatorite liigutusulatuse mõõtmised enne ja pärast 1 M NaCl lahuses aktueerimist. Ühe aktuaatori jaoks tähendas see katse kolme järjestikust liigutusulatuse mõõtmist, kusjuures keskmise mõõtmise ajal oli aktuaator sukeldatud 2/3 ulatuses NaCl lahusesse. Enne ja pärast sukeldamist viidi mõõtmised läbi õhus. Aktuatsioonikatsetel kasutati liigutuse tekitamiseks graafikul (graafik 1) näidatud signaali ning kõik liigutuse ulatuse katse parameetrid (rakendatud pinge, mõõtmise kaugus) olid samad pika-ajaliste katsete parameetritega.

## 2.2. Tulemused ja arutelu

### 2.2.1. Visuaalne hindamine

Joonisel (joonis 7) on näha SEM mikrograafe kapseldatud ja kapseldamata aktuaatorite ristlõigetest. Joonisel (joonis 7.a) keskel olev kapseldamata suhteliselt kareda pinnaga aktuaator on joonistel (joonis 7.b,c,d) mõlemalt poolt kaetud kapslikihiga. Kapslid on jaotunud pinnale ühtlaselt ning selgeid defekte (augud, lõhed, rebendid) pole näha.

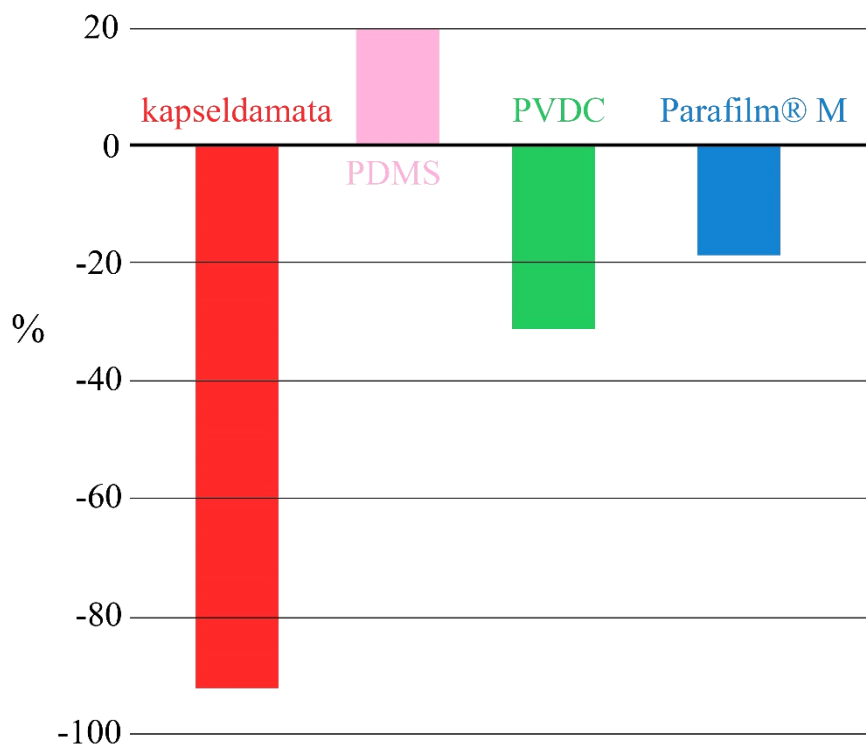


Joonis 7. SEM mikrograafid kapseldatud ja kapseldamata aktuaatorite ristlõigetest. a) Kapseldamata aktuaator. b) PDMS kilega kapseldatud aktuaator c) Parafilm<sup>®</sup> M kilega kapseldatud aktuaator. d) PVDC-ga kapseldatud aktuaator.

Pihustatud PVDC kiht on võrreldes PDMS ja Parafilm® M kilega katnud pinna veel ühtlasemalt. PDMS kilega kaetud aktuaatorit tuleb kapseldamise järgselt käsitleda ettevaatusega, kuna PDMS kile delamineerub lahtistest otstest kergesti. Lisas (lisa 1) on näha delamineerunud PDMS kapslit.

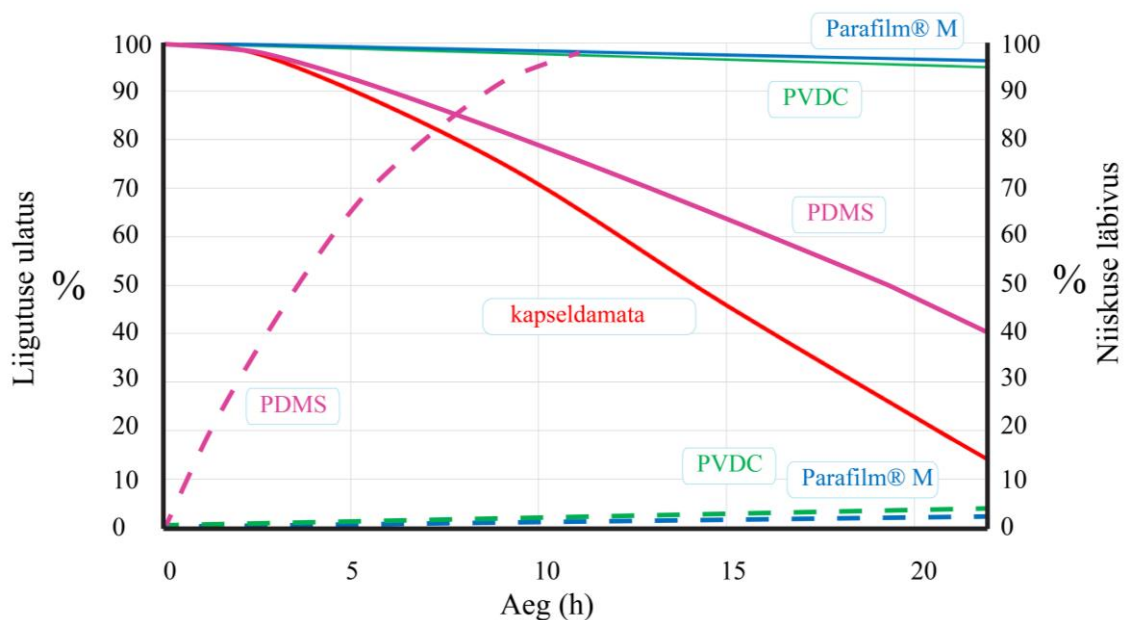
### 2.2.1. Aktuatsioonikatsed võõras elektrolüüdilahuses

Aktuaatorite elektrolüüdilahusesse sukeldamise järgselt eristusid selgelt kapseldatud ja kapseldamata aktuaatorid. Katsetulemused on näidatud graafikul (graafik 2). Kapseldamata aktuaator kaotas oma algsest liigutusulatuses 92%. Kapseldatud aktuaatorites olid muutused väiksemad (PDMS +20%, Parafilm® M -19%, PVDC -31%). Aktuaatorite liigutusomadusi hinnates tuleb arvestada, et järjestikused katseandmed võivad varieeruda tagasisidestamata juhtimissüsteemi korral ühe aktuaatori puhul kuni  $\pm 10\%$ . Antud katsetes varieeruvad andmed kuni -31% PVDC ja +20% PDMS korral. Sellist varieeruvust saab seletada asjaoluga, et aktuaator tuleb NaCl lahusesse sukeldamisel ajutiselt mõõtesüsteemist lahti ühendada ning süsteemi tagasi ühendades on mõõtesüsteemi ja aktuaatori elektrodide kontakti elektriline takistus muutunud. Takistuse muutus on tingitud polüpürroolist elektrodide ebatasasest pinnast, mis muudab ühenduse polüpürrooli ja mõõteseadme kontaktide vahel oluliselt aktuaatori asendist sõltuvaks. Lisas (lisa 2) on näidatud SEM mikrograaf polüpürrooli elektroodi pealtvaatest. PDMS kapsli korral nähtud positiivset liigutusulatus muutust saab seletada vee molekulide jõudmisega lahusest aktuaatorisse, mis alandab aktuaatori elektrolüüdilahuse viskoossust, suurendades ionide liikuvust. Kapseldamata aktuaatori NaCl lahusesse sukeldamisel kaob 92% liigutusulatuses juba vägaühikese aja jooksul (kuni 5 s). Ülejäänud 8% liigutusest toimub ionide vahetuse tõttu pinge polaarsusest sõltumata ainult ühes suunas. Võib öelda, et kapseldamata aktuaator NaCl lahuses kasutatav ei ole. Kõikide kapseldatud aktuaatorite liigutuste suund sõltus NaCl lahusesse sukeldamise järgselt endiselt rakendatud pinge polaarsusest ning nad olid kasutuskõlblikud.



Graafik 2. Aktuaatorite maksimaalse liigutusulatus muutus 1 M NaCl aktiveerimise järgselt.

### 2.2.2. Kapseldatud aktuaatorite pika-ajalised katsed ja niiskuskindlus



Graafik 3. a) Kapsli materjalide niiskuskindluse katsete tulemused (kriipsjooned)  
 b) Kapseldatud aktuaatorite pika-ajaliste aktuatsioonikatsete tulemused (pidevad jooned) kolme parema kapslimaterjali jaoks..



Niiskuskindluse katsetest (graafik 3.a) järeldub, et erinevatest kapseldamise meetoditest ja materjalidest jäävad silma kaks põhilist kandidaat-materjali ja -meetodit. Parima tulemuse andsid meetoditest pihustamine ja kuumrullimine, materjalidest kvalifitseerusid sobilikemaks vastavalt PVDC ja Parafilm® M kile. Nendest materjalidest membraanide niiskuskindlus oli väga kõrge ning sobivad mehhaanilised omadused (elastsus, kergus) soosisid materjalide kasutamist kapslina. Võrdluses PVDC ja Parafilm® M kilega ei näidanud PDMS membraan piisavalt häid veeauru pidamise omadusi ja sellega seondult oli PDMS kapsliga kapseldatud aktuaatori liigutamisomaduste kahanemine märgatav (graafik 3.b), ilmselt solvendi aurumise tõttu. PVDC ja Parafilm® M kilega kapseldatud aktuaatorite liigutuste kahanemise ja samast materjalist membraanide veeauru läbivuse vahel on aga selge seos ning veeauru hästi kinni pidanud materjalid töötasid hästi ka aktuaatoris oleva elektrolüüdi lahuse aurutõkkena. Ülejäänud katsetes osalenud materjalide (tabel 2) katsetulemusi ei näidata kuna, need olid võrreldes PDMS-ga märgatavalt kehvemad.

### 2.2.3. Erinevate kapslimaterjalide võrdlus

Erinevatest kapslimaterjalide niiskuskindluse katsetest võib järeldada, et kaks põhilist kapseldamismeetodit andsid sobivad ja võrreldavad tulemused. Pihustusmeetod ja kuumrullimine andsid koos vastavalt PVDC ja Parafilm® M kilega parima tulemuse. Kapslimaterjali algne olek dikteeris kasutatava kapseldamismeetodi. Pihustamise jaoks on sobivamad algmaterjalid vedelikud ja lahustuvad pulbrid. 5% PVDC ja 4-metüül-2-pentanooni (Sigma Aldrich, 99%) lahus, pihustatuna aktuaatorile, andsid parima tulemuse pika-ajalises aktuatsioonikatses ja niiskuskindluse katses. Kuumrullitud Parafilm® M kilega kapseldatud aktuaatori katsetulemused olid sarnased PVDC-ga. Võib järeldada, et kapsli pealekandmise meetodil on tulemusele väiksem mõju kui sobival materjali valikul, eeldusel et meetod ja materjal omavahel sobivad.

Võõras elektrolüüdilahuses aktiveerimise katsete järgselt võib järeldada, et kõigil kolmel kandidaat kapslimaterjalil oli selge (positiivne) mõju aktuaatori liigutusomaduste säilimisele. 1 M NaCl lahuses liigutades kaotas kapseldamata aktuaator kiiresti suure osa (92%) oma liigutuse ulatusest. Kapseldatud aktuaatorite liigutusomaduste muutus oli aga PDMS +20%, PVDC -31% ning Parafilm® M. kilel -19%. Arvestades

kapseldamata ja kapseldatud aktuaatorite liigutuse suundi võib järeldada, et olulist, liigutust tugevalt mõjutavat ionide vahetust kapseldatud aktuaatorite juures ei esinenud.

Tabelis (tabel 3) on välja toodud kolme parema kapslimaterjali parameetrid. Kapsli kogupaksus on arvutatud aktuaatori mõlemal poolel oleva kapslikihi paksuste summana. PDMS kapsel, mis on kõige paksem ja raskem, omab ka kõige suuremat (negatiivset) mõju liigutamismadustele. Arvestades niiskuskindluskatse, pika aja liigutamiskatse ja muidu konkreetseid kapslimaterjali parameetreid on selge, et tuntud PDMS ei ole sobiv kapseldamismaterjal. Kõige õhem ja kergem ning ka parima tulemuse andnud kapslimaterjal on PVDC. PVDC kapsli mõju aktuaatori liigutusele oli samuti kõige väiksem.

Tabel 3. Kolme parema kapslimaterjali võrdlus

Parameeter	Parafilm® M	PVDC	PDMS
Kapsli mass (mg)	12,5	7,9	15,1
Aktuaatori paksus (µm)	150	145	151
Kapsli paksus (µm)	70	63	82
Liigutusulatus kadu (%)	29,5	19,1	39,2

Tüüpiline liigutusulatus erinevus ioonvedelikega, näiteks 1-etüül-3-metüüllimidiasool bis(trifluorometüülsulfonüül)imiid (Solvionic), ja elektrolüüdilahustega töötavate aktuaatorite vahel on töös kasutatavate aktuaatorite puhul kuni 50% elektrolüüdilahuse kasuks. Seega viskoossete ioonvedelike kasutamisega saavutatud aurumisprobleemi lahendus mõjutab tugevalt liigutamismadusi. Kapseldatud aktuaator, mis kasutab elektrolüüdilahust, omab tunduvalt paremaid liigutusomadusi isegi siis, kui võtta arvesse lisatud kapsli paksus ja mass.

Antud töös väljatöötatud kapseldamismaterjali ja meetoodika kooslused võimaldavad aktuaatorite eluiga atmosfääri tingimustes töötades oluliselt pikendada ning muuta seade välistest teguritest sõltumatumaks. Edasises uurimistöös võiks tähelepanu pöörata meetoodika üles-skaleerimise võimalikkusele, mis lubaks üheaegselt paljusid aktuaatoreid ühtlaselt kapseldada. Lisaks on võimalik ka kapsli paksuse vähendamisega vähendada kapsli mõju liigutusomadustele, kuid liiga õhukeste kihtide kasutamine võib omakorda vähendada kapsli efektiivsust.

### 3. KOKKUVÕTE

Käesoleva magistritöö on esimene katse erinevaid ioonse elektroaktiivse polümeeri aktuaatori kapseldamismeetodeid ja materjale võrdlevalt analüüsida, töö raames said läbitud järgmised etapid:

- 1) kapseldamiseks sobivate materjalide leidmine;
- 2) kapseldamise meetodika leidmine;
- 3) kapslite omaduste karakteriseerimine.

Kõikide etappide jaoks püstitatud ülesanded said täidetud.

Kokkuvõtteks võib tõdeda, et õnnestus luua töötav ja reprodutseeritav kapseldamismeetod ja kapsel ning määrata erinevate materjalide niiskus- ja solvendiaurude kindlus. Mõnedel kandidaatmaterjalidel (NeverWet<sup>TM</sup>) puudus kapsli materjalile kohane niiskuskindlus ning mõnede materjalide (Montmorillonite savi + Polüvinüülpürrolidoon) jaoks oli väga keeruline luua korratavat kapseldamismeetodikat. Kolme sõelale jäänud kapslimaterjaliga (PVDC, Parafilm<sup>®</sup> M kile, PDMS) sooritati pika-ajalised aktuatsioonikatsed. Selgus, et kahe kandidaadi puhul (PVDC ja Parafilm<sup>®</sup> M kile) tasuks sooritust mõneti pidurdava kapsli lisamine end ka toatemperatuursete ionvedelike kasutamisega võrreldes igati ära.

Sobivatest kapseldamise meetoditest saab välja tuua PVDC puhul pihustamise ja Parafilm<sup>®</sup> M kile puhul kuumrullimise meetodi. Neid meetodeid kasutades õnnestus hea korratavusega luua ühtlane ja pidev kapsel. Kapseldatud aktuaatorite sooritus ületas tunduvalt kapseldamata seadmete vastupidavuse. Kapsli mõju aktuaatori liigutusele on väiksem kui alternatiivina ionvedelike kasutamisest tulenev liigutuse pärssimine. Lisaks saavutab kapseldatud aktuaator, erinevalt ionvedelikuga töötavast, ka niiskuskindluse ning võõra elektrolüüdilahuse eest kaitstuse. Seega võib soovitada PVDC või Parafilm<sup>®</sup> M kilega kapseldatud elektrolüüdilahust sisaldavaid aktuaatoreid alternatiivina toatemperatuurseid ionvedelikke sisaldavatele aktuaatoritele.

Käesolevas magistritöös väljatöötatud kapseldamise meetodika on rakendatav laiemalt kui ainult IEAPK materjalidele või aktuaatoritele.

Magistritöö tulemused kanti suuliselt ette Las Vegases toimunud rahvusvahelisel konverentsil *Electroactive Polymer Actuators and Devices* (EAPAD) 2016 ja töö teemal publitseeriti ka 3.1 klassifikaatoriga konverentsiartikkel:

P. Jaakson, A. Aabloo, T. Tamm „*Encapsulation of ionic electro-active polymers: reducing the interaction with environment*“ Proc. of SPIE Vol. 9798, Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD) 2016, DOI: 10.1117/12.2219051

# ENCAPSULATION OF IONIC ELECTROACTIVE POLYMER-COMPOSITES

Paul Jaakson

## Summary

In this work, different materials and methods for IEAPC encapsulation were investigated and characterized. The effects of water vapor penetration together with solvent evaporation for different materials were measured. Most candidate materials were found lacking already in the water vapor permeability tests. The performance of three candidate encapsulation materials was tested on long-term actuation tests. While the added weight and thickness have unavoidable (negative) effect on the displacement extent, the top two qualifying materials made up their initial loss of performance by the stable behavior over time. Moreover, the encapsulated solution containing actuators still outperformed unencapsulated room temperature ionic liquid containing analogues, even when the added thickness is ignored. Strong (inverse) correlation between water vapor transport and actuation displacement decay was found. Parafilm<sup>®</sup> M film and polyvinylidene chloride (PVDC) were found to be the most suitable materials for encapsulation, with hot-rolling and spray coating, respectively, as the appropriate methods for applying the capsule. It is suggested that while the application method has to be suitable for each encapsulant, the method has only a minor effect on the final outcome, as compared to the choice of the material. Finally, Parafilm<sup>®</sup> M film or PVDC encapsulated solvent containing actuators can be recommended as alternatives to room temperature ionic liquid driven ionic polymer actuators.

The results of this thesis were presented at the Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD) 2016 international conference and on the subject of this master's thesis a conference article was published:

P. Jaakson, A. Aabloo, T. Tamm „Encapsulation of ionic electro-active polymers: reducing the interaction with environment“ Proc. of SPIE Vol. 9798, Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD) 2016, DOI: 10.1117/12.2219051

## Kasutatud kirjandus

- <sup>1</sup> L. Dai, „Intelligent macromolecules for smart devices“, (Springer-Verlag London, London, 2004), ISBN 978-1-85233-849-7, DOI: 10.1007/b97517
- <sup>2</sup> C. Kittel, „Introduction to Solid State Physics, 7th Edition.“ (Wiley, 1995), ISBN 978-0471111818
- <sup>3</sup> B. G. Streetman, S. Banerjee, „Solid State electronic Devices (5th ed.)“ ( Prentice Hall, New Jersey, 2000), lk 524, ISBN 0-13-025538-6.
- <sup>4</sup> T. Blythe, D. Bloor, „ Electrical Properties of Polymers (2nd ed.)“ (Cambridge University Press, 2005), ISBN 9780521552196
- <sup>5</sup> T. Zama, S. Hara, W. Takashima, K. Kaneto, „Comparison of conducting polymer actuators based on polypyrrole doped with  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  and  $\text{ClO}_4^-$  „, Bulletin of Chemical Society of Japan 78, lk 506-511, 2005, DOI: 10.1246/bcsj.78.506
- <sup>6</sup> Y. Bar-Cohen, „Biomimetics: Nature-Based Innovation“ (CRC Press, 2011), ISBN 9781439834770 p.225
- <sup>7</sup> I. Must, M. Anton, E. Viidalepp, I. Põldsalu, A. Punning, A. Aabloo, „Mechanoelectrical impedance of a carbide-derived carbon-based laminate motion sensor at large bending deflections“ Smart Mater. Struct. 22, 2013, DOI: 10.1088/0964-1726/22/10/104015
- <sup>8</sup> L. Bay, T. Jacobsen, T. Skaarup, „Mechanism of Actuation in Conducting Polymers: Osmotic Expansion“, J. Phys. Chem. B, 2001, DOI: 10.1021/jp003872w
- <sup>9</sup> Q.B. Pie, O. Inganas, „Electrochemical Applications of the Bending Beam Method; a novel way to study ion transport in electroactive polymers“, Solid State Ionics 60, lk 161-166, 1993, DOI: 10.1016/0167-2738(93)90291-A
- <sup>10</sup> A. Punning *et al.*, „ Ionic electroactive polymer artificial muscles in space applications“, Scientific Reports, Nature, 2014, DOI: 10.1038/srep06913
- <sup>11</sup> M. Yamakita, A. Sera, N. Kamamichi, K. Asaka, „Integrated design of IPMC actuator/sensor“, Proceedings of the 2006 IEEE International Conference on Robotics and Automotion, Orlando, Florida, 2016, DOI: 10.1109/ROBOT.2006.1641973

- <sup>12</sup> I. Must, U. Johanson, F. Kaasik, I. Põldsalu, A. Punning, A. Aabloo, „Charging a supercapacitor-like laminate with ambient moisture: from a humidity sensor to an energy harvester“, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, DOI: 10.1039/C3CP51526E
- <sup>13</sup> C. Debiemme-Chouvy, „A very thin overoxidized polypyrrole membrane as coating for fast time response and selective H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> amperometric sensor“, *Biosensors and Bioelectronics* 25 (11) 2454-2457, 2010, DOI: 10.1016/j.bios.2010.04.008.
- <sup>14</sup> K. L. Moore, A. F. Dalley, A. M.R. Agur, „Clinically Oriented Anatomy, Seventh edition“, (Lippincott Williams & Wilkins, Baltimore, 2014), lk. 734-741
- <sup>15</sup> E. Hamburg, V. Vunder, U. Johanson, F. Kaasik, A. Aabloo, „Soft shape-adaptive gripping device made from artificial muscle“, *Proc. of SPIE Vol. 9798, Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD) 2016*, (2016), DOI: 10.1117/12.2219051
- <sup>16</sup> Z. Chen, S. Shatara, X. Tan, „Modeling of Biomimetic Robotic Fish Propelled by An Ionic Polymer–Metal Composite Caudal Fin“, *IEEE/ASME Transactions on Mechatronics*, Vol. 15, DOI: 10.1109/TMECH.2009.2027812
- <sup>17</sup> A. Maziz, N. Guan, K. Svennersten, K. Hallén-Grufman, E. W. H. Jager, „Lab on chip microdevices for cellular mechanotransduction in urothelial cells“, *Proc. SPIE 9798, Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD) 2016*, (2016), DOI: 10.1117/12.2218799
- <sup>18</sup> C. D. Tran, S. H. De Paoli Lacerda, D. Oliviera, „Absorption of Water by Room-Temperature Ionic Liquids: Effect of Anions on Concentration and State of Water“, *Applied Spectroscopy*, Vol. 57, lk 152-157, 2003, DOI: 10.1366/000370203321535051
- <sup>19</sup> T. Raudsepp, M. Marandi, T. Tamm, V. Sammelselg, J. Tamm, „Influence of ion-exchange on the electrochemical properties of polypyrrole films“, *Electrochimica Acta*, 122, 79-86, (2014), DOI: 10.1016/j.electacta.2013.08.083
- <sup>20</sup> Z. Sun, G. Zhao, H. Guo, Y. Xu, J. Yang, „Investigation into the actuating properties of ionic polymer metal composites using various electrolytes“, *Ionics*, Vol. 21, 2015, DOI: 10.1007/s11581-014-1346-2

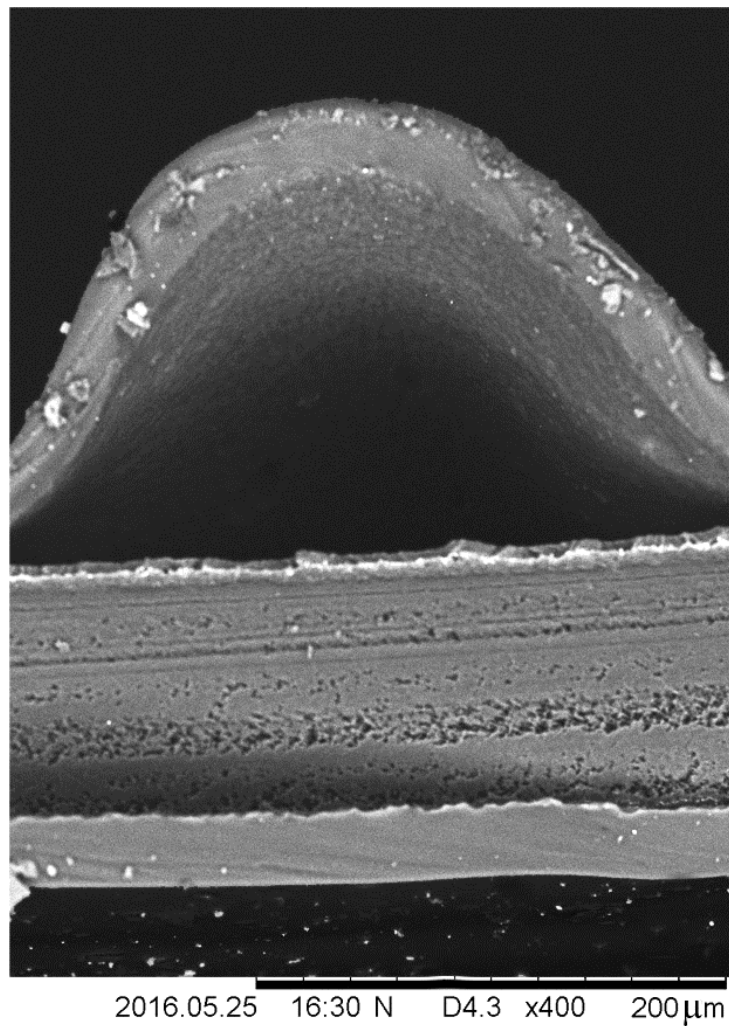
- <sup>21</sup> R. Temmer, „Electrochemistry and novel applications of chemically synthesized conductive polymer electrodes“, (University of Tartu Press, Tartu, 2014), lk 95-97, ISBN 978-9949-32-586-3
- <sup>22</sup> I. Must, V. Vunder, F. Kaasik, I. Põldsalu, U. Johanson, A. Punning, A. Aabloo, “Ionic liquid-based actuators working in air: The effect of ambient humidity,” *Sensors and Actuators B*, 202, 114-122, (2014), DOI: 10.1016/j.snb.2014.05.074
- <sup>23</sup> V. Vunder, A. Punning, A. Aabloo, „Long-term behavior of ionic electroactive polymer actuators in variable humidity conditions“, *Proc. SPIE 9430, Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD) 2015*, DOI: 10.1117/12.2084155
- <sup>24</sup> S. Naficy, N. Stoboi, P. Whitten, G. Spinks, G. G. Wallace, “Evaluation of encapsulating coatings on the performance of polypyrrole actuators,” *Smart materials and structures*, 22, (2013), DOI: 10.1088/0964-1726/22/7/075005
- <sup>25</sup> A. Madden, T. S. Kanigan, C. J. Brennan, I. W. Hunter, “Encapsulated polypyrrole actuators,” *Synth. Met.*, 105, 61–4, (1999), DOI: 10.1016/S0379-6779(99)00034-X
- <sup>26</sup> S. McGovern, G. Alici, V-T. Truong, G. Spinks, “Finding NEMO (novel electromaterial muscle oscillator): a polypyrrole powered robotic fish with real-time wireless speed and directional control,” *Smart Mater. Struct.* 18 095009, (2009), DOI: 10.1088/0964-1726/18/9/095009
- <sup>27</sup> P. Brewer, “Traceable Measurements of Water Vapour Transmission Rate for High Performance Barrier Layers,” *Review of Scientific Instruments*, Vol. 83, (2012), DOI: 10.1063/1.4738775
- <sup>28</sup> R. Temmer, A. Maziz, C. Plesse, A. Aabloo, F. Vidal, T. Tamm, “In search of better electroactive polymer actuator materials: PPy versus PEDOT versus PEDOT-PPy composites,” *Smart Materials and Structures*, vol 22, (2013), DOI: 10.1088/0964-1726/22/10/104006
- <sup>29</sup> K. M. Holder, M. A. Priolo, K. E. Secrist, S. M. Greenlee, A. J. Nolte, J. C. Grunlan, “Humidity-Responsive Gas Barrier of Hydrogen-Bonded Polymer–Clay Multilayer Thin Films,” *J. Phys. Chem. C*, 116, (2012), DOI: 10.1021/jp306002p



<sup>30</sup> Kit L. Yam, „The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology (3th ed.) “, (A John Wiley & Sons, Inc., Publication, Hoboken, 2009), lk 105, ISBN: 978-0-470-08704-6

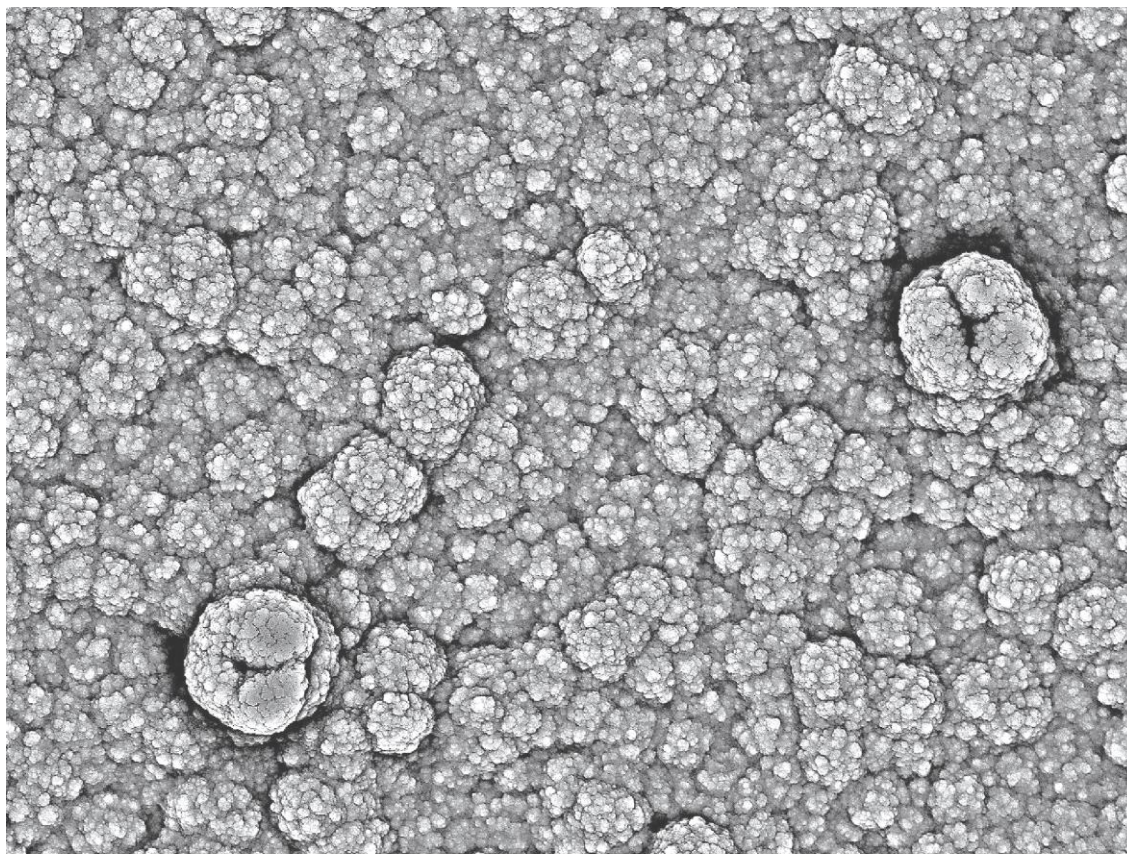
## LISA 1

SEM mikrograaf delamineerunud PDMS kihiga kapseldatud aktuaatorist (ristlõige)



## LISA 2

SEM mikrograaf aktuaatori polüürroolist elektroodist (pealtvaade)



2015.01.12 14:32 N D4.3 x1.0k 100  $\mu$ m

## **Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks**

Mina, Paul Jaakson

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose Ioonsete elektroaktiivsete polümeer-komposiitide kapseldamine, mille juhendaja on Tarmo Tamm,
  - 1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
  - 1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus/Tallinnas/Narvas/Pärnus/Viljandis, **01.06.2016**